Anlagerung von Metallchloriden an ungesättigte Moleküle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Emil Seiler
aus Nürnberg.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1907.

Anlagerung von Metallchloriden an ungesättigte Moleküle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Emil Seiler

aus Nürnberg.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1907.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0109

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Experimenteller Teil 17

Zersetzung von Chloroform durch Aluminiumchlorid . . . 17

Zersetzung von Chloroform durch Ferrichlorid 25

Reduktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumamalgam . . 31

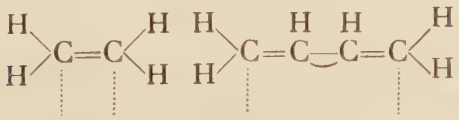
Metallchloride und ungesättigte Kohlenwasserstoffe 35

Einleitung.

In der Chemie der Kohlenstoffverbindungen kennt man Additionsvorgänge, als deren Ursache doppelte Bindungen zwischen zwei Atomen Kohlenstoff anzusehen sind. Ein Körper, der eine derartige Bindung enthält, z. B. Äthylen, lagert sehr leicht Halogen an, wobei die Doppelbindung in eine einfache Bindung übergeht. Aus Äthylen und Brom entsteht Äthylenbromid

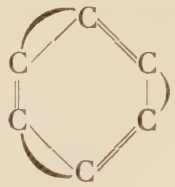
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 = CH_2Br{-}CH_2Br.$$

Dafs aber Halogen überhaupt an die Doppelbindung herantritt, setzt anziehende Kräfte voraus, deren Sitz an der Stelle der doppelten Bindung zu suchen ist. Um eine Vorstellung von der Natur dieser anziehenden Kräfte zu bekommen, macht man am besten mit J. Thiele[1]) die Annahme, dafs bei der Betätigung von je zwei Valenzen zwischen zwei Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge übrig bleiben, die ihre anziehende Kraft so lange nach aufsen hin geltend machen, als ihnen keine Gelegenheit zu gegenseitiger Absättigung gegeben ist, wie dies z. B. teilweise beim Butadiën, vollständig beim Benzol, der Fall ist:



Äthylen

Butadiën



Benzol

1) J. Thiele, Ann. 306, 87.

Die freien Valenzreste nannte Thiele Partialvalenzen; sie befähigen den ungesättigten Körper zur Anlagerung der verschiedenartigsten Addenden. Die wichtigsten sich addierenden Substanzen sind die Halogene, deren Wasserstoffsäuren, Wasserstoff, rauchende Schwefelsäure und andere mehr.

Frühzeitig wurden auch Verbindungen ungesättigter Körper mit Metallsalzen bekannt. Hierher gehören das von Zeise um 1830 dargestellte Platinäthylenchlorür $PtCl_2.C_2H_4$[1]) und die ihm analogen Ferro- und Iridiumverbindungen $FeCl_2.C_2H_4.2H_2O$[2]) und $IrCl_4(C_2H_4)_2$.[3]) Diesen Körpern folgten bald solche, die statt Äthylen dessen Homologe enthielten.[4]) Zu dieser Klasse sind auch die von Hofmann und Sand dargestellten Quecksilberäthanolsalze und Ätherquecksilberverbindungen in der ersten Phase ihrer Reaktion zu zählen.[5])

Wie die Olefine und ihre Derivate sind auch Acetylen und Körper mit Acetylenbindungen in hohem Maſse geeignet, Metallsalzadditionsprodukte zu liefern. Eine Reihe von Kupfer- und Silberverbindungen ist seit langem bekannt: $Cu_2Cl_2.C_2H_2$;[6]) $(Cu_2Cl_2)_3.C_2H_2$; $Cu_2Cl_2.Cu_2O.C_2H_2$; $AgNO_3.C_2Ag_2$.[7]) Auch die Bildung von Acetaldehyd aus Acetylen und Wasser bei Gegenwart von Merkurisalzen beruht nach K. Hofmann auf einer vorhergehenden Anlagerung von Acetylen an das Salz, Bildung von Trimerkurialdehyd und nachfolgender Zersetzung dieses Körpers durch Salzsäure.[8])

Selbst Benzolkohlenwasserstoffe, die sonst den gesättigten Verbindungen nahestehen, verhalten sich Metallsalzen gegenüber in gewissen Fällen wie ungesättigte Körper. Zu erwähnen sind hier die von Gustavson dargestellten Aluminiumverbindungen: $AlCl_3.3C_6H_6$; $AlCl_3.3C_7H_8$; $AlCl_3.3C_{10}H_{14}$; $AlBr_3 3C_6H_6$; $AlBr_3.3C_7H_8$; $AlBr_3.3C_{10}H_{14}$.[9]) Auch Nickelcy-

1) Zeise, Pogg. Ann. 21, 477; 21, 542; 40, 234. — Griefs und Martin, Ann. 120, 324; Birnbaum, Ann. 145, 67.

2) Kafsler, Ber. 2, 510.

3) Sadtler, Bull. soc. chim. 17, 54; Ber. 4, 681.

4) Birnbaum, Ann. 145, 67.

5) Hofmann und Sand, Ber. 33, 1340; 33, 2692; Sand, Ber. 34, 1385; 34, 2906; 34, 2910; Sand und Singer, Ber. 35, 3170.

6) Hofmann und Küspert, Ztschr. f. anorg. Ch. 15, 204.

7) Chavaleston, Compt. rend. 124, 1364; 127, 68.

8) Hofmann, Ber. 31, 2783.

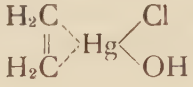
9) Gustavson, Ber. 11, 1841; 11, 2151; 12, 694 (R).

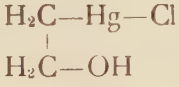
anürammoniak verbindet sich leicht mit cyklischen Kohlenstoffverbindungen von Benzolcharakter, z. B. $NiCy_2 . NH_3 . C_6H_6$; $NiCy_2 . NH_3 . C_6H_5OH$; $NiCy_2 . NH_3 . C_6H_5NH_2$; $NiCy_2 . C_5H_5N$; $NiCy_2 . NH_3 . C_4H_4O$; $NiCy_2 . NH_3 . C_4H_4NH$; $NiCy_2 . NH_3 . C_4H_4S$.[1])

Dafs auch Derivate des zweiwertigen Kohlenstoffs ungemein additionsfähig sind, beweisen die zahlreichen Doppelcyanide und die Kohlenoxydverbindungen wie $PtCl_2 . CO$; $PtCl_2(CO)_2$; $(PtCl_2)_2(CO)_3$; $Cu_2SO_4(CO)_2H_2O$.[2])

Die Konstitution derartiger Metallsalzadditionsprodukte ist unterschiedlich. Während eine Reihe der Körper sich den Lehren der Valenztheorie unterwerfen läfst, ist dies bei den meisten unmöglich. Diese trotzten jeder Erklärung, bis A. Werner den Begriff der Nebenvalenz einführte und damit der anorganischen Chemie neue Möglichkeiten eröffnete. In ihrer Natur unterscheiden sich die Nebenvalenzen von Hauptvalenzen wesentlich dadurch, dafs sie nicht befähigt sind, einfache oder zusammengesetzte Radikale zu verbinden, welche als Ionen auftreten können. Ihre Wirksamkeit erstreckt sich vielmehr auf Gruppen, die auch als selbständige Moleküle möglich sind.[3])

Dieser Theorie lassen sich nun auch die Verbindungen von Metallsalz mit ungesättigtem Kohlenstoff unterordnen. An den meisten Salzen wirken Nebenvalenzen, die sich mit den Restaffinitäten der Kohlenwasserstoffe bzw. deren Derivate absättigen können. Bei zahlreichen Verbindungen dieser Art finden sekundär Umlagerungen statt, bei denen die Nebenvalenzen schliefslich durch Hauptvalenzen ersetzt werden. Bei den Quecksilberäthanolsalzen ist sogar ein eigentümlicher Tautomeriefall nachgewiesen, da dieselben einmal als Nebenvalenz- (I), in anderen Fällen als Hauptvalenzverbindungen (II) reagieren können.[4])

I. 

II. 

---

1) Hofmann und Küspert, Ztschr. f. anorg. Ch. 15, 204; Hofmann und Höchtlen, Ber. 26, 1149; Hofmann und Arnoldi, Ber. 39, 339.

2) Joannis, Compt. rend. 136, 615.

3) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905.

4) Sand, Ann. 329, 151.

Dafs mitunter auch räumliche Verhältnisse die Entstehung von Anlagerungsverbindungen beeinflussen können, zeigen die Derivate des Nickelcyanürammoniaks, bei welchem das Molekularvolumen des organischen Anteils eine beschränkende Rolle spielt.[1])

Wie schon diese beiden herausgegriffenen Beispiele zeigen, sind gerade auf dem Gebiete der additionellen Verbindungen von Metallsalz und ungesättigtem Kohlenstoff die Verhältnisse weniger einfach und klar, als bei anderen Gruppen komplexer Salze. Es wird demnach eine wichtige Aufgabe der anorganischen Chemie sein, durch weitere Untersuchung bekannter Verbindungsarten und durch Darstellung von möglichst neuartigen Typen unsere Kenntnisse über diese Körper zu erweitern.

Eine wichtige Frage, zu deren Beantwortung auch vorliegende Arbeit beitragen soll, wird diese sein: In welchem Grade sind die Nebenvalenzen von verschiedenartigen Metallsalzen bzw. Oxyden befähigt, die Partialvalenzen verschiedenartiger ungesättigter Kohlenstoffverbindungen derart abzusättigen, dafs beständige Anlagerungsverbindungen entstehen können? In engem Zusammenhange hiermit steht die weitere Frage: Inwieweit sind für sich unbeständige Verbindungen in Form von Additionsprodukten existenzfähig? Ein Beispiel für eine derartige Erscheinung haben wir am Cuprosulfat, das rein nicht erhalten werden kann, wohl aber in Verbindung mit Kohlenoxyd und Wasser bekannt ist.

Vorliegender Arbeit liegen zwei Hauptaufgaben zugrunde.

1. Die Darstellung von Verbindungen von Metallchlorid mit dem hypothetischen Dichlormethylen, dem offenbar starke Nebenvalenzen zugeschrieben werden dürfen.

2. Die Darstellung von Verbindungen von Metallchloriden mit cyklischen Kohlenwasserstoffen und Äthylenderivaten, die schwere Gruppen tragen. Bei diesen Kohlenstoffverbindungen sind die Partialvalenzen wesentlich schwächer als bei anderen ungesättigten Körpern. Es stellt also Aufgabe 2 das Gegenstück zu 1 dar.

I. Über die Natur der zweiwertigen Kohlenstoffe.

Gegenüber der grofsen Anzahl von Verbindungen mit vierwertigem Kohlenstoff ist die Zahl solcher Körper, in welchen das

1) Hofmann und Arnoldi, Ber. 39, 339.

Kohlenstoffatom nachgewiesenermafsen eine niedrigere Wertigkeit hat, auffallend gering. Wir kennen nur eine Substanz, in der wir dreiwertigen Kohlenstoff vermuten dürfen: das Triphenylmethyl,[1]) auch die Verbindungen mit bivalentem Carbon lassen sich leicht aufzählen. Es ist in erster Linie das Kohlenoxyd zu nennen, das zugleich die längst bekannte hierher gehörige Verbindung ist. Von ihm leiten sich ab: die Blausäure H—N=C, die Isonitrile R—N=C und das Oxim des Kohlenoxyds: die Knallsäure HO—N=C. Aufser diesen Körpern sind noch einige Derivate des hypothetischen Acetylidens $C{=}C{<}^{H}_{H}$ bekannt, nämlich dessen Halogenverbindungen, das Dijodacetyliden $C{=}C{<}^{J}_{J}$,[2]) das Jodacetyliden $C{=}C{<}^{J}_{H}$,[2]) und dessen analoge Chlor- und Bromverbindungen $C{=}C^{H}_{Cl}$[3]) und $C{=}C^{H}_{Br}$.[4])

Für die Derivate des Kohlenoxyds, wie auch die meisten Acetylidenverbindungen hat Nef in einer Reihe von Arbeiten[5]) den Konstitutionsbeweis erbracht, und eine Anzahl charakteristischer Eigenschaften durch die Bivalenz des enthaltenen Kohlenstoffs erklären können.

Die genannten Körper gehören alle zu den ungesättigten Verbindungen, eine Erscheinung, die an sich natürlich ist. Auffallend ist aber, dafs sie im Grade der Ungesättigtheit weit hinter vielen Äthylenderivaten zurückbleiben. Man vergleiche nur das Verhalten von Äthylen gegen Chlor mit dem des Kohlenoxyds, welches das Halogen nur sehr träge addiert. Eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlorwasserstoff — das Chlorid der Ameisensäure — ist überhaupt nur unter -20^{0} beständig; kurz Kohlenoxyd und ähnlich seine Derivate: Blausäure, Isonitrile usw. scheinen gesättigtere Verbindungen zu sein, als die meisten Olefine. Ursachen der Herabsetzung des ungesättigten Charakters von Verbindungen können sein: Einführung von elektropositiven Gruppen, und Belastung mit grofsen und schweren Radikalen.

---

1) Gomberg, Ber. 33, 3150.

2) Baeyer, Ber. 18, 2274. Nef, Ann. 298, 341.

3) Wallach, Ann. 203, 88. Nef, Ann. 298, 355.

4) Reboul, Ann. 124, 267; 125, 80. Sabanejeff, Ber. 8, 374 (R). Nef, Ann. 298, 355.

5) Nef, Ann. 270, 268; 280, 291; 287, 665; 298, 202.

In physiologischer Beziehung äufsern alle Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff eine starke Wirkung, sie sind ausnahmslos sehr giftig, teilweise haben sie einen äufserst unangenehmen Geruch. Es lag nahe, die aufserordentlich intensive Wirkung der Verbindungen auf den Organismus als eine Eigenschaft des bivalenten Kohlenstoffatoms anzusehen.

Ferner sei auf eine Konstitutionseigentümlichkeit der uns bekannten Verbindungen hingewiesen. Das zweiwertige Atom ist stets mit einer zweiwertigen Gruppe verbunden, z. B. mit =O, =N—H, $=C=J_2$ usw. Trotz zahlreicher Versuche ist es bis heute nicht gelungen, eine entsprechenden Verbindung darzustellen, in welcher der Kohlenstoff zwei einwertige Elemente bzw. Radikale trägt. In Fällen, wo Methylen entstehen sollte, bildete sich durch Polymerisation Äthylen, statt Dichlormethylen wurde Perchloräthylen erhalten.

II. Über die Bildung von Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff.

Aufser den Darstellungsmethoden, die nur für je eine hierher gehörige Verbindung gelten, kennen wir auch Bildungsweisen, die für verschiedene der erwähnten Körper analog sind, die sogar gleiches Ausgangsmaterial haben.

1. Kohlenoxyd entsteht aus Ameisensäure durch Wasserentziehung, aus Chloroform unter dem verseifenden Einfluls von Kalilauge, auch von sublimiertem Ferrichlorid bei Gegenwart von etwas Wasser, wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird.

2. Blausäure ist ebenfalls aus Ameisensäure darstellbar, indem man dem Ammoniumformiat Wasser entzieht. Bekannt ist auch ihre Bildung aus Chloroform, wenn dasselbe mit Ammoniak hoch erhitzt wird.

3. Isonitrile entstehen analog der Blausäure aus Chloroform, indem man statt Ammoniak primäre Amine unter dem Einflusse alkoholischen Kalis einwirken läfst.

Für Knallsäure und die Derivate des Acetylidens kennen wir keine entsprechende Bildungsweisen. Ihre Darstellungsmethoden sind sämtlich spezieller Natur.

Es zeigt sich, dafs Ameisensäure und noch mehr das Chloroform grofse Neigung haben, in Derivate des zweiwertigen Kohlenstoffs überzugehen. Diese längst bekannte Erscheinung mufste gerade am Chloroform auffallen. Nef hat auch hier eine Erklärung ge-

bracht. Nach ihm hat das Chloroform ein Bestreben, zu dissoziieren: in Chlorwasserstoff und Dichlormethylen. Dementsprechend wären auch alle Bildungsweisen aus Chloroform auf Reaktionen mit Dichlormethylen zurückzuführen:

1. $HCl\,CCl_2 + H_2O = CO + 3HCl$
2. $HCl\,CCl_2 + H_2NH = C{=}NH + 3HCl$
3. $HCl\,CCl_2 + H_2NR = C{=}N{-}R + 3HCl$

Diese Dissoziation erklärt das Entstehen bivalenten Kohlenstoffs sehr wohl. Ob sie nun tatsächlich stattfindet, ob Dichlormethylen wenigstens vorübergehend bestehen kann, das zu zeigen, war eine Aufgabe des ersten Teils vorliegender Arbeit.

III. Das hypothetische Dichlormethylen.

Die Isolierung des Dichlormethylens war von vorneherein wenig wahrscheinlich, da zu vermuten war, daſs eine augenblickliche Polymerisation zu Tetrachloräthylen stattfinden würde. Diese Polymerisation konnte vielleicht verhindert werden, wenn den starken Restaffinitäten des Dichlorkohlenstoffs eine entsprechende Gelegenheit zur Absättigung gegeben wurde. Geeignet erschienen hierzu vor allem Metallchloride, die sich durch starke Nebenvalenzen auszeichnen, speziell Aluminium- und Ferrichlorid, in zweiter Linie die weniger reaktionsfähigen Chloride des zweiwertigen Quecksilbers, Kupfers und Kobalts.

Eine weitere Aufgabe war, die Dissoziation des Chloroforms bei möglichst niederer Temperatur herbeizuführen. Da die Zerfallstemperatur desselben zu hoch liegt, muſsten Katalysatoren unter zutreffenden Verhältnissen die Zersetzung herbeiführen. In Betracht kamen feinverteilte Metalle und gewisse Metallchloride, vor allem Aluminiumchlorid, das bekanntlich in den Friedel-Crafts'schen Reaktionen eine Abspaltung von Halogenwasserstoff bewirkt; das ähnlich wirkende Ferrichlorid schien ebenfalls gut geeignet zu sein. Unter allen Umständen muſste vermieden werden, daſs zersetzende Körper, vor allem Wasser, bei

der Reaktion zugegen waren, da etwaige Anlagerungsverbindungen voraussichtlich sehr leicht zersetzlich sein mufsten.

Auch die Einwirkung von Metallen auf Chloroform konnte von Interesse sein, wenn tatsächlich eine Dissoziation des Chloroforms stattfindet. Es mufsten in diesem Falle unter Wasserstoffentwicklung Verbindungen entstehen, die entweder selbst Dichlormethylen angelagert enthielten, oder aber durch Zersetzung aus solchen Anlagerungsverbindungen hervorgegangen waren. Wenn dagegen das Metall eine Zersetzung des undissoziierten Chloroforms $\frac{H}{Cl}>C<\frac{Cl}{Cl}$ veranlassen konnte, mufste voraussichtlich Acetylen in den gasförmigen Reaktionsprodukten enthalten sein.

Experimenteller Teil.

I. Chloroform und Metalle, die als Katalysatoren wirken.

Die metallischen Katalysatoren versagten bei allen mit ihnen angestellten Versuchen vollständig. Auch als intensive Belichtung und lange dauerndes Erhitzen beigezogen wurden, gelang es nicht, eine Spaltung des Chloroforms in Dichlormethylen und Chlorwasserstoff irgendwie bemerklich zu machen.

Als Katalysatoren wurden verwendet: Platinmohr, sehr fein verteiltes Iridium, Hyrgol und Collargol. Das Mifslingen der Versuche ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, dafs kein indifferentes Mittel zur Absorption etwaigen in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffs gefunden werden konnte, so dafs sich derselbe stets wieder mit dem Dichlormethylen vereinigte, mit anderen Worten, dafs sich ein Gleichgewichtszustand zwischen sehr viel Chloroform und sehr wenig Dissoziationsprodukt herstellte, der unter diesen Umständen auch durch Katalysatoren nicht gestört werden konnte.

II. Chloroform und Aluminiumchlorid.

Bei der Einwirkung von käuflichem sublimiertem Aluminiumchlorid auf Chloroform findet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und heftig beim Erhitzen eine Reaktion statt, bei der in grofsen Mengen Chlorwasserstoff entwickelt wird.

Feingepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid wird in die zehn- bis zwanzigfache Menge trocknen Chloroforms eingetragen,

und das Reaktionsgemisch im Rundkolben bei Anwendung eines Rückflufskühlers entweder sich selbst überlassen oder gelinde erwärmt. Im ersteren Falle beginnt allmählich, beim Erwärmen rascher eine Reaktion, bei welcher viel Wärme frei wird, so dafs die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Sobald die Reaktion beendet ist, was leicht am Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung zu erkennen ist, erwärmt man noch eine Stunde lang zum Sieden. Um beim Abkühlen den Zutritt feuchter Luft zu verhindern, leitet man getrocknetes Kohlendioxyd in den Kolben. Sobald die Flüssigkeit erkaltet ist, wird der Kühler abgenommen und ein doppelt durchbohrter Kork eingesetzt, durch welchen zwei Glasröhren in den Kolben führen. Die eine endet dicht unter dem Kork, die andere, welche zweckmäfsig nicht zu eng gewählt wird, am Boden des Gefäfses. Letztere ist mit einem Propfen von Glaswolle locker verstopft, um das Eindringen fester Bestandteile in das Rohr zu verhindern. Nun drückt man mit trockner Kohlensäure die ganze Flüssigkeitsmenge in einen ebenfalls mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben und destilliert das überschüssige Chloroform im Kohlensäurestrom ab. Sobald die Ausscheidung eines roten Pulvers bemerkbar wird, mufs die Destillation unterbrochen werden. Manchmal findet überhaupt keine Abscheidung statt; in diesem Falle unterbricht man, wenn ungefähr $^2/_3$ der Flüssigkeit übergegangen sind. — Das Gelingen des Versuches ist in hohem Mafse von der Beschaffenheit des angewandten Aluminiumchlorids abhängig. Es ist eine häufig vorkommende Erscheinung, dafs die nach der Destillation bleibende etwas dicke Flüssigkeit langsam zu einer zähen Masse erstarrt, ohne dafs nur die mindeste Abscheidung eines Niederschlages zu beobachten wäre.

Das Chloroform nimmt im Laufe der Reaktion mit Aluminiumchlorid eine tiefrote Farbe an; das Chlorid selbst verschwindet zum gröfsten Teil, nur die gröberen Stückchen bleiben unangegriffen zurück. Die entstandene Lösung ist sehr reaktionsfähig. An der Luft stöfst sie dicke weifse Nebel aus, dünne Flüssigkeitsschichten erstarren unter Rauchen fast momentan zu einer weifsen Masse; läfst man die Lösung in einem offenen Gefäfse an feuchter Luft stehen, so überzieht sie sich mit einer rasch dicker werdenden Haut, die sich faltig zusammenzieht und langsam mifsfarbig weifslichgelb wird. Bei genügend langem Stehen ist die Zersetzung durchgreifend: die ganze Flüssigkeit erstarrt zuerst, dann zerfliefst die entstandene, ganz entfärbte Masse. Der Geruch ist unangenehm. Neben Chlorwasser-

stoff und Chloroform läfst sich noch deutlich Hexachloräthan erkennen, doch dürfte der Lösung auch ein charakteristischer Eigengeruch zuzuschreiben sein.

Wasser reagiert sehr heftig. Beim Schütteln mit viel Wasser wird die ganze Flüssigkeit entfärbt. Die dabei freiwerdende Wärmemenge ist sehr bedeutend und genügt, um das Chloroform zum Sieden zu bringen.

War schon die Lösung der Substanz so empfindlich gegen Feuchtigkeit, so mufste der Körper selbst noch viel hygroskopischer sein. Das bestätigte sich auch bei der weiteren Untersuchung der oben erwähnten Abscheidung. Der beim Abdestillieren des Lösungsmittels entstehende Niederschlag ist ein mattrot gefärbtes Pulver. Man saugt es so rasch als möglich in einem Neubauertiegel ab. Wichtig ist, dafs die Substanz dabei möglichst wenig mit Luft in Berührung kommt; daher sorge man, dafs sie anfangs stets mit Mutterlauge, später mit Waschflüssigkeit bedeckt ist. Gewaschen wird mit wenig trocknem Chloroform, das allerdings einen geringen Teil der Substanz wieder auflöst. Dann bringe man den Tigel sofort ins Vakuum über Phosphorpentoxyd. — Trotz aller Sorgfalt kann aber kein analysenreines Produkt gewonnen werden. Die Reste Feuchtigkeit in der Waschflüssigkeit, die Feuchtigkeit der umgebenden Luft, deren Zutritt nie absolut auszuschliefsen ist, genügen, um eine geringe Zersetzung eintreten zu lassen. Selbst im Exsikkator über Phosphorpentoxyd darf die Substanz nicht lange aufbewahrt werden, da auch hier Zersetzung erfolgt. Von frisch hergestellter Substanz wurde nach zweistündigem Stehen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid eine Kohlenstoffbestimmung ausgeführt:

Angewandte Substanz: 0,1767; CO_2 0,0353, H_2O 0,0349, entsprechend 5,43 % Kohlenstoff und 2,19 % Wasserstoff.

Wie später noch gezeigt werden wird, läfst sich der für Kohlenstoff gefundene Wert sehr wohl in Übereinstimmung bringen mit den Resultaten der weiteren Untersuchung der beschriebenen Reaktion. Jedenfalls ist bewiesen, dafs eine Verbindung entstand, die auch nach vollkommenem Trocknen einen beträchtlichen Kohlenstoffgehalt besafs. Der Wasserstoff kann nur als Wasser enthalten sein, das der Körper zum geringen Teil beim Stehen im Vakuum, zum gröfseren Teil beim Abwägen und beim Einfüllen ins Rohr angezogen hat. Als zwei Tage später die Analyse wiederholt wurde, war der Kohlenstoffgehalt infolge der zersetzenden Einwirkung der

Feuchtigkeit auf 1,15 % gesunken. Nach 3—4 Tagen war die Substanz unter vollständiger Entfärbung gänzlich zersetzt.

Diese enorme Zersetzlichkeit zwang mich dazu, mich auf eine genaue Untersuchung der Reaktion selbst, sowie der Zersetzungsprodukte des entstandenen Körpers zu beschränken, nachdem dessen qualitative Untersuchung durchgeführt war.

Von den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird die Substanz entweder nicht gelöst oder zersetzt, wie z. B. durch Alkohol. Das einzige Mittel ist Choroform, und auch dieses löst die einmal abgeschiedene Substanz nur schwer wieder auf. Beim trocknen Erhitzen sublimiert Aluminiumchlorid, Kohle bleibt zurück, mit ihr stets etwas Aluminiumoxyd. Dabei entweichen brenzlich riechende Dämpfe. Von Wasser und ebenso von verdünnten Säuren und Alkalien wird der Körper, wie schon erwähnt, heftig zersetzt.

Untersuchung der Reaktion.

Um einen weiteren Einblick in den Vorgang, der sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloroform abspielt, zu gewinnen, wurde das entwickelte Gas untersucht. Der hierzu verwendete Apparat bestand aus zwei kleinen Rundkolben. Der eine war mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen aufser einem Tropftrichter ein tief in den Kolben reichendes und ein dicht unter dem Stopfen endendes Glasrohr geführt waren. Letzteres leitete tief in das zweite Gefäfs, das durch ein drittes Glasrohr mit einem Azotometer als Gasauffangapparat verbunden war. Der erste Kolben war das Reaktionsgefäfs, in welches das Aluminiumchlorid abgewogen wurde, während der Tropftrichter die Zuführung des Chloroforms gestattete. Der zweite Kolben war mit Alkohol gefüllt und wurde gut gekühlt, um alle Chloroformdämpfe zurückzuhalten. Das Azotometer war mit Kalilauge 3:10 gefüllt. Die Luft des ganzen Apparates war durch luftfreie Kohlensäure ersetzt worden, die aus einem Kippschen Apparat in den Reaktionskolben geleitet wurde.

1. Ein Gramm frisch sublimiertes Aluminiumchlorid wurde mit 5 ccm gewöhnlichem Chloroform zur Reaktion gebracht. Während einviertelstündigem Erwärmen mit ganz kleiner Flamme wurde keine Spur eines Gases entwickelt.

2. Ein Gramm Aluminiumchlorid wurde mit 5 ccm Chloroform, denen drei Tropfen Wasser zugegeben waren, gelinde erwärmt. Es wurden 1,6 ccm nicht brennbares Gas aufgefangen (siehe unten).

3. Auf 1 g Aluminiumchlorid kamen 5 ccm Chloroform und 1 ccm Wasser, wobei 2,6 ccm eines Gases erhalten wurden, das wie bei 2. selbst nicht brennbar war, aber die Flamme grün säumte. Vermutlich bestand das Gas aus Äthylchlorid, das aus dem Alkohol der Vorlage und dem entwickelten Chlorwasserstoff sich in geringer Menge gebildet hatte. — Mit Bestimmtheit konnte festgestellt werden, dafs kein Kohlenoxyd entwickelt worden war.

Wichtig ist bei diesen Versuchen, dafs keine Spur Kohlenoxyd erhalten werden konnte, das, nach den später mitgeteilten Erfahrungen über die Einwirkung von Ferrichlorid auf Chloroform, unbedingt hätte entstehen müssen, wenn sich Dichlormethylen bei Gegenwart von Wasser primär gebildet hätte. Aus dem gleichen Grunde kann man auch annehmen, dafs sich die Gruppe CCl_2 nicht an Aluminium angelagert hatte.

Nachdem festgestellt worden war, dafs aufser Chlorwasserstoff ein anderes Gas in beträchtlicher Menge nicht entwickelt wurde, war es notwendig, zu untersuchen, ob Wasser bei der Reaktion eine Rolle spielt.

Ich hatte schon früher beobachtet, dafs metallisches, amalgamiertes Aluminium das Chloroform unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Kohle zersetzt, eine Reaktion, die genauer untersucht wurde, und deren Besprechung noch folgen wird. Dabei entsteht Aluminiumchlorid, das weiterhin auf Chloroform einwirkt. Da bei dieser Versuchsanordnung Wasser vollständig ausgeschlossen ist — es müfste jede Spur Feuchtigkeit von dem energisch wirkenden Aluminiumamalgam zersetzt werden —, wurde von ihr Gebrauch gemacht, um festzustellen, ob auch hier die Reaktion in gleicher Weise verläuft, wie bei der Anwendung des niemals absolut wasserfreien, sublimierten Aluminiumchlorids. Die Reaktion verlief nun in allen Punkten, wie bereits beschrieben, es gelang, in allerdings sehr geringer Menge, den genannten roten Körper abzuscheiden, der sich qualitativ in nichts von dem direkt aus Aluminiumchlorid erhaltenen unterschied. Während der Reaktion wurden auch hier grofse Mengen Chlorwasserstoff entwickelt, während sich die Lösung tiefrot färbte. Die Gegenwart von etwas Wasser hat also keinen wesentlichen Einfluſs auf den Verlauf der Reaktion, die bei Anwendung von amalgamiertem Aluminium nur noch heftiger und rascher verläuft, als bei der Einwirkung von frisch sublimiertem Aluminiumchlorid, was wohl dem Umstand zuzuschreiben ist, dafs

das bei der Reaktion aus dem Metall entstehende Chlorid vom Chloroform leichter aufgenommen wird als das sublimierte.

Die aus Aluminiumamalgam mit Chloroform erhaltene Lösung unterwarf ich einer Destillation unter vermindertem Druck, um einwandfrei feststellen zu können, ob Tetrachloräthylen oder Perchloräthan entstanden waren. Das Resultat war, dafs in der Lösung nur Spuren Hexachloräthan, aber gar kein Perchloräthylen enthalten waren. Bei 30° und 110 mm Druck ging alle Flüssigkeit über bis auf ein tiefbraunes Öl, das sich bei weiterem Erhitzen unter Rauchen heftig zersetzte. Etwaiges Perchloräthylen hätte unbedingt erkannt werden müssen, da sein Siedepunkt (121°) um 60° höher liegt, als der des Chloroforms, aufser welchem in der destillierten Flüssigkeit nur noch Spuren von Hexachloräthan enthalten waren, das auch in der geringen Menge leicht am Geruch erkannt werden konnte. Auch aus dem vollständigen Fehlen des Tetrachloräthylens in den Reaktionsprodukten darf geschlossen werden, dafs bei absolutem Ausschlufs von Wasser Dichlormethylen weder für sich vorübergehend bestanden hatte, noch an Aluminiumchlorid angelagert worden war.

Der Nachweis des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs wurde in der gewöhnlichen Weise geführt, indem das Gas auf sehr verdünnte Lauge geleitet wurde, bis die alkalische Reaktion verschwunden war. Auf Zusatz von etwas Silbernitrat fiel Chlorsilber.

Untersuchung der durch Wasser entstehenden Zersetzungsprodukte.

Wie bei der Darstellung des roten Körpers wurde Aluminiumchlorid mit Chloroform behandelt, und die gewonnene tiefrote Lösung mit Kohlensäure durch ein locker mit Glaswolle verstopftes Rohr in das gleiche Volum wasserhaltigen Äther übergedrückt. Es bildete sich sofort ein sehr voluminöser weifser Niederschlag, der in Chloroform löslich war, aus ihm durch Äther wieder ausgeschieden wurde. Die Abscheidung war unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich gegangen. Beide Flüssigkeiten hatten ursprünglich Zimmertemperatur, das Gemenge hatte sich dagegen auf 41° erwärmt.

Der sehr voluminöse weifse Niederschlag hatte sich nach eintägigem Stehen flockig abgesetzt und wurde dann rasch durch einen Neubauertiegel filtriert, mit einem trocknen Gemenge von Äther

und Chloroform gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Von ihm wurden eine Verbrennung und eine Aluminiumbestimmung ausgeführt.

Angew. Subst. 0,1610; Al_2O_3 0,0488.
Angew. Subst. 0,1138; CO_2 0,0085; H_2O 0,0546.

Der Körper wurde ein zweites Mal dargestellt und nochmals analysiert.

Angew. Subst. 0,1243; Al_2O_3 0,0365.
Angew. Subst. 0,1774; AgCl 0,2637.
Angew. Subst. 0,1308; CO_2 0,0055; H_2O 0,0640.

Der geringe Gehalt an Kohlenstoff ist zweifellos auf Verunreinigungen zurückzuführen. Der Körper selbst ist offenbar ein Zersetzungsprodukt einer kohlenstoffhaltigen Substanz, und zwar ein basisches Aluminiumchlorid. Aus der Analyse ergibt sich für Aluminium zu Chlor das Verhältnis 1:2; berechnet man den Prozentgehalt von $AlCl_2OH$, $4H_2O$ für Aluminium, Chlor und Wasserstoff und vergleicht mit den aus der Analyse erhaltenen Werten, so findet man eine Annäherung in den Zahlen, die groſs genug ist, um zu dem Schlusse zu berechtigen, daſs die Hauptmenge des erhaltenen Produktes aus diem wasserhaltigen basischen Aluminiumchlorid besteht.

Berechnet für $AlCl_2OH . 4H_2O$

	Al		Cl	H
Ber.	14,44 %		37,96 %,	4,81 %
Gef.	16,05 %	15,55 %	36,76 %,	5,33 %, 5,44 %

Das qualitative Verhalten des Körpers entspricht ganz den Eigenschaften, die basisches Aluminiumchlorid hat. Beim trocknen Erhitzen wird die Substanz unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt, Aluminiumchlorid sublimiert, an den kühlen Teilen des Reagensglases schlägt sich Wasser nieder; zurück bleibt Aluminiumoxyd, das durch geringe Mengen Kohle schwarz gefärbt ist. Die Substanz ist sehr leicht und ohne Rückstand wasserlöslich; an der Luft zerflieſst sie rasch.

Zur Untersuchung des kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproduktes, das neben basischem Aluminiumchlorid bei der Einwirkung von Wasser entsteht, wurde eine geringe Menge der roten Substanz

mit wenig Wasser zersetzt. Dabei entwichen deutlich erkennbar Dämpfe von Chloroform, die an der Flamme eines Bunsenbrenners leuchtend zu Phosgen und Chlorwasserstoff verbrannten. — Neben Chloroform entstand in geringer Menge Perchloräthan, welches beim stärkeren Erwärmen leicht am kampferähnlichen Geruch erkannt werden konnte.

Zusammenfassung der mit Chloroform und Aluminiumchlorid erhaltenen Resultate und Schlufsfolgerungen.

1. Aluminiumchlorid reagiert mit Chloroform unter Entwicklung von Chlorwasserstoff; dabei entsteht ein rotgefärbter, aufserordentlich hygroskopischer Körper. — Kohlenoxyd wird auch bei Gegenwart gröfserer Mengen Wasser nicht gebildet, ebensowenig entsteht Tetrachloräthylen. Dagegen war Hexachloräthan nachweisbar.

2. Wasser hat keinen Einfluſs auf die Reaktion, solange es nur in geringer Menge zugegen ist.

3. Der bei der Reaktion entstehende rote Körper enthält 5,43 % Kohlenstoff. Bei vorsichtiger Zersetzung mit Wasser entstehen basisches Aluminiumchlorid $AlCl_2OH.4H_2O$ und Chloroform, daneben noch etwas Hexachloräthan.

Für den Reaktionsverlauf wären von vorneherein drei Erklärungen möglich:

1. Chloroform lagert sich an Aluminiumchlorid an.
2. Aluminiumchlorid wirkt anfangs als Katalysator und zerlegt das Chloroform in Chlorwasserstoff und Dichlormethylen, und lagert sekundär den gebildeten Dichlorkohlenstoff an.
3. Der Wasserstoff des Chloroforms tritt mit einem Chlor des Aluminiumchlorids als Chlorwasserstoff aus, während sich die Reste $AlCl_2$ und $—CCl_3$ zusammenlagern.

Die tatsächlich stattfindende Chlorwasserstoffabspaltung macht nun Annahme 1. sofort hinfällig. Auch die zweite Erklärung wird durch die Versuchsergebnisse ausgeschlossen, da nach ihr bei Gegenwart von Wasser Kohlenoxyd als Zersetzungsprodukt zu erwarten wäre (vergleiche die Ergebnisse bei der Einwirkung von Ferrichlorid auf Chloroform). Auch das vollständige Fehlen von Perchloräthylen, das durch Zusammenlagerung zweier Mole Dichlorkohlenstoff wenig-

stens in geringer Menge hätte entstehen müssen, macht diese Erklärung sehr unwahrscheinlich. Umsomehr entspricht Annahme 3. den Tatsachen. Nach ihr ist der Reaktionsverlauf:

$$AlCl_3 + HCCl_3 = AlCl_2 - CCl_3 + HCl.$$

Die Formel $AlCl_2 . CCl_3$ verlangt 5,60 % Kohlenstoff, gefunden wurden 5,43 %. Die Entstehung von Kohlenoxyd, wie von Tetrachloräthylen ist ausgeschlossen, dagegen wird die Bildung von Perchloräthan begreiflich. In qualitativer Hinsicht zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Eigenschaften der erhaltenen Substanz mit denen, welche einem Körper von der Formel $AlCl_2.CCl_3$ zugeschrieben werden dürfen. Vor allem entspricht die Zersetzung mit Wasser dieser Formulierung

$$\begin{matrix} AlCl_2 . CCl_3 \\ HO\,H \end{matrix} = AlCl_2OH + HCCl_3$$

Tatsächlich wurden unter den Zersetzungsprodukten der Substanz mit Wasser beide Körper festgestellt.

Sicher ist demnach, daſs durch Aluminiumchlorid eine Spaltung des Chloroforms in Chlorwasserstoff und Dichlormethylen nicht erreicht werden kann.

III. Einwirkung von Ferrichlorid auf Chloroform.

Darstellung des Ferrichloriddikohlenoxyds.

Sublimiertes vollständig wasserfreies Ferrichlorid wirkt auf trocknes Chloroform nicht ein. Bei Gegenwart von geringen Mengen Wasser tritt jedoch sofort Reaktion ein unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Dabei wird eine Additionsverbindung von Kohlenoxyd an Ferrichlorid erhalten: $FeCl_3 . 2CO$. Zu ihrer Darstellung wurde folgendermaſsen verfahren.

15 g sublimiertes Ferrichlorid, das nicht ganz wasserfrei sein darf, werden mit 150—200 g Chloroform übergossen und am Rückfluſskühler kurze Zeit erwärmt oder ca. 24 Stunden sich selbst überlassen. Allmählich, beim Erwärmen etwas schneller, setzt eine Re-

aktion ein, bei welcher in grofsen Mengen Chlorwasserstoff gebildet wird. Man unterbricht die Reaktion vor ihrem Ende, also entweder nach 2—$2^1/_2$stündigem Erwärmen oder 24stündigem Stehen mit darauffolgendem kurzen Erwärmen, durch Abkühlung des Reaktionsgemisches. — Die braungelb gefärbte Lösung wird rasch durch Glaswolle filtriert. Häufig hat sich schon jetzt eine schwere, braune, ölige Schicht ausgeschieden, die mitfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur eingeengt. Nach einiger Zeit scheiden sich mehrere Kubikzentimeter des schon erwähnten Öles aus, die zweckmäfsig mechanisch von der Mutterlauge getrennt werden, was am besten durch einen kleinen Tropftrichter geschieht. Die so erhaltene tiefbraune Flüssigkeit ist schwer beweglich, hat ein hohes spezifisches Gewicht und löst sich schwer in Chloroform, leicht in Wasser. Sie besitzt einen eigentümlichen, aromatischen Geruch. Vor dem Analysieren mufs sie einen Tag im Vakuum stehen, damit die Reste Chloroform entfernt werden. Wiederholte Analysen von getrennt dargestellten Substanzen ergaben die Formel $FeCl_3 . 2CO$.

I. { Angew. Subst. 0,3703. Gef. Fe_2O_3 0,1357; AgCl 0,7369.
{ Angew. Subst. 0,2127. Gef. CO_2 0,0773.

II. { Angew. Subst. 0,2914. Gef. Fe_2O_3 0,1064.
{ Angew. Subst. 0,0861. Gef. AgCl 0,1720 (Carius).
{ Angew. Subst. 0,2209. Gef. CO_2 0,0761.

Ber. auf $FeCl_3 . 2CO$.

Ber.		C = 10,97 %	Cl = 48,71 %	Fe = 25,65 %
Gef.	I.	9,91 %	49,20 %	25,66 %
	II.	9,40 %	49,39 %	25,56 %

Die Differenzen bei Chlor und Kohlenstoff lassen sich darauf zurückführen, dafs der Körper sehr leicht in Ferrichlorid und Kohlenoxyd zerfällt. Die Spaltung findet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wird bei 60° lebhaft und erfolgt spontan bei stärkerem Erwärmen. In den beiden letzteren Fällen läfst sich das reichlich entstehende Gas leicht auffangen und an seiner Brennbarkeit mit schön blauer Flamme erkennen. Im Ferrichloriddikohlenoxyd ist alles Chlor durch Silbernitrat fällbar, wie durch die beiden verschieden ausgeführten Chlorbestimmungen bewiesen wird. Gegen Reagentien verhält es sich überhaupt wie Ferrichlorid. Alkalien und Ammoniak fällen z. B. Ferrihydroxyd.

Auch hier wurde die Reaktion genau untersucht. Wie ich am Beginn dieses Abschnittes erwähnt, reagieren trocknes Chloroform und absolut wasserfreies Ferrichlorid nicht miteinander. — Wasserfreies Ferrichlorid wurde aus einer kleinen Retorte in das Reaktionsgefäfs als Vorlage sublimiert und darin sofort mit ganz trocknem Chloroform übergossen. Auch als das Chloroform tagelang am Rückfluſskühler zum Sieden erhitzt wurde, trat keine erkennbare Reaktion ein; das Chloroform blieb nahezu farblos über dem unveränderten Ferrichlorid; Chlorwasserstoff wurde ebenfalls nicht entwickelt.

Zur Entscheidung der Frage, wie weit Wasser von Einfluſs auf den Gang der Reaktion ist, wurde sublimiertes, jedoch noch wasserhaltiges Ferrichlorid solange mit Chloroform erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Die inzwischen braun gewesene Lösung war wieder fast farblos geworden, und gab beim Eindunsten keine Spur der Kohlenoxydverbindung. Am Boden des Gefäſses hatte sich in prächtig grün schillernden Kristallblättchen reinstes Ferrichlorid abgeschieden. Auch hier setzte sich die Reaktion nicht mehr fort, als alles Wasser verbraucht war.

Um zu erfahren, ob Kohlenoxyd sich direkt an Ferrichlorid anlagern kann, wurde in eine ätherische Lösung dieses Salzes Kohlenoxyd eingeleitet. Das Resultat war negativ. Ferrichlorid vermag unter diesen Bedingungen kein Kohlenoxyd zu binden, vermutlich, weil es in der Lösung als Äthersalz vorhanden ist.

Eine Untersuchung der bei der Reaktion sublimierten Ferrichlorids mit Chloroform entstehenden Gase ergab, daſs in regelmäſsigem Strom Kohlenoxyd entwickelt wird, das leicht über Wasser aufgefangen werden kann. Durch Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, sowie durch seine Brennbarkeit mit blauer Flamme konnte es leicht identifiziert werden.

Praktisch wird also Chloroform durch Wasser unter dem Einfluſs des Ferrichlorids im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$CCl_3H + H_2O = CO + 3HCl$$

Als Zwischenprodukt entsteht hierbei das Ferrichloriddikohlenoxyd, das seinerseits wieder als ein Zersetzungsprodukt aufzufassen sein dürfte.

Aus den experimentellen Ergebnissen kann man auf zwei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes schlieſsen:

1. Es wirkt Ferrichlorid als Katalysator und unter seinem Einfluſs wird das Chloroform durch Wasser zu Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd zersetzt, das sich in zweiter Reaktion an Ferrichlorid addiert.

2. Ferrichlorid verbindet sich mit Dichlormethylen zu einem höchst unbeständigen Körper, der sekundär durch Wasser zu Ferrichloriddikohlenoxyd zersetzt wird. Das Dichlormethylen wäre aus Chloroform unter dem katalysierenden Einfluſs des Ferrichlorids entstanden.

Gegen die erste Annahme sprechen von vornherein die groſse Zersetzlichkeit der Kohlenoxydverbindung, sowie der Umstand, daſs es nicht möglich war, dieselbe aus ihren Komponenten direkt aufzubauen. Haben auch die in dieser Richtung angestellten Versuche nur wenig Beweiskraft, da vielleicht die richtigen Bedingungen nicht getroffen wurden, so wiegt die Unbeständigkeit der Substanz um so schwerer. Es ist nicht anzunehmen, daſs ein Körper, der schon bei Zimmertemperatur langsam zerfällt, bei gewöhnlichem Druck und einer Temperatur von 60° in der immerhin beträchtlichen Ausbeute von einigen Gramm erhalten wird, wenn sich die Komponenten einfach zusammenlagern. — Andererseits scheint der zweiten Annahme der Umstand zu widersprechen, daſs ohne Wasser überhaupt keine Reaktion eintritt. Wenn nun schon die Kohlenoxydverbindung recht unbeständig ist, wird es die entsprechende Verbindung mit dem frei gar nicht existenzfähigen Dichlormethylen noch mehr sein, zumal bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, der sie zu Ferrichlorid und Chloroform zurückzersetzen wird. Es läſst sich sehr wohl ein Gleichgewichtszustand zwischen Ferrichlorid und Chloroform einerseits und Dichlormethylen, Dichlormethylenferrichlorid und Chlorwasserstoff andererseits denken, in welchem die beiden ersten Komponenten weit überwiegen.

$$FeCl_3 + CCl_3H \rightleftarrows FeCl_3(CCl_2)_2 + CCl_2 + HCl.$$

Tritt nun Wasser hinzu, so wird das Gleichgewicht gestört, indem eine fortschreitende Zersetzung eintritt.

1. $CCl_2 + H_2O = CO + 2HCl.$

2. $FeCl_3(CCl_2)_2 + 2H_2O = FeCl_3(CO)_2 + 4HCl.$

Dichlormethylen wird verseift, es wird also bei der Reaktion Kohlenoxyd entweichen, wie es tatsächlich geschieht. Die unbeständige Verbindung von Ferrisalz mit Dichlorkohlenstoff geht in das beständigere Kohlenoxydferrichlorid über, das langsam in seine Komponenten zerfällt. Dieser Zerfall verläuft aber immer noch langsamer, als die Zersetzung der Dichlormethylenverbindung durch Wasser, so dafs das Entstehen relativ beträchtlicher Mengen des Ferrichloriddikohlenoxyds sehr wohl zu erklären ist.

Demnach ist also eine Einwirkung des Ferrichlorids auf Chloroform nur möglich, wenn letzteres tatsächlich, wenn auch nur wenig, in Chlorwasserstoff und Dichlormethylen zu dissoziieren vermag. Die Fähigkeit des Ferrichlorids, Dichlorkohlenstoff zu addieren, sowie das aus diesem entstandene Kohlenoxyd festzuhalten, macht den Zerfall des Chloroforms erkennbar. Bei der Reaktion des Chloroforms mit Aluminiumchlorid, dem diese Eigenschaften offenbar fehlen, kann eine Spaltung nicht beobachtet werden. Dagegen vermag dieses reaktionsfähigere Chlorid eine Zersetzung der undissoziierten Verbindung $\mathrm{Cl_2C{<}^{H}_{Cl}}$ einzuleiten.

IV. Einwirkung von Metallen auf Chloroform.

Amalgamiertes Aluminium.

Amalgamiertes Aluminium reagiert mit Chloroform sehr energisch. Unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Kohle bildet sich eine tief braunrote Lösung, in der Aluminiumchlorid vermutet werden darf, da bald nach Beendigung der ersten Reaktion eine zweite, noch energischere einsetzt, die in Begleiterscheinungen sowohl, wie in den Endprodukten von der Reaktion nicht zu unterscheiden ist, welche bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Chloroform stattfindet.

Aluminium wird folgendermafsen präpariert:

Aluminiumgries oder -späne werden mit Kalilauge gereinigt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, dann mit alkoholischer Sublimatlösung bis zur reichlichen Quecksilberabscheidung behandelt, abermals mit Alkohol gewaschen, mit Äther getrocknet und sofort verwendet. — Nicht amalgamiertes Aluminium wirkt auf Chloroform nicht ein!

Bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf die zirka siebenfache Menge Chloroform beobachtet man, dafs oft erst nach tagelangem Stehen die Reaktion einsetzt, sich rasch unter heftiger Erwärmung steigert und nach einer Stunde ungefähr wieder sehr schnell nachläfst.

Das bei der Reaktion entstehende Gas wurde qualitativ und quantitativ untersucht. Das Aluminium wurde zur quantitativen Untersuchung als Blattmetall verwendet, das im Quecksilberdampf amalgamiert worden war. Abgewogen wurde es in einem kleinen Kolben, der mit einer Vorlage, die in Kältemischung stand, verbunden war. Aus der Vorlage wurde das Gas in ein Azotometer geleitet und über Kalilauge 3:10 aufgefangen. Der ganze Apparat war mit trockner Kohlensäure gefüllt. Durch einen mit ihm verbundenen Kippschen Apparat wurde auch das in Freiheit gesetzte Gas durch Kohlendioxyd verdrängt. Bei einem qualitativen Versuch konnte festgestellt werden, dafs im entwickelten Gas kein Acetylen, auch keine anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Die beiden quantitativen Bestimmungen dürfen keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, da stets ein geringer Teil des Metalls ungelöst blieb, was der unvollständigen Amalgamierung im Quecksilberdampfe zuzuschreiben ist.

0,0358 g Al entwickelten 38 ccm Wasserstoff = 0,0029 g ($t = 24^0$, B = 723 mm).

0,0062 g Al entwickelten 5 ccm Wasserstoff = 0,0004 g ($t = 24^0$, B = 723 mm).

Die entwickelten Mengen Wasserstoff entsprechen 75 % bzw. 50 % der einem Aluminium äquivalenten Menge Wasserstoff.

Kohlenoxyd war in keiner Weise nachweisbar.

Da die Vermutung nahe lag, es könnte ein Zwischenprodukt gebildet werden, bei welchem Kohlenstoff auf irgend eine Weise mit Aluminium verbunden ist, wurde Aluminiumblech, das vorher gut amalgamiert worden war, mit Chloroform der Winterkälte ausgesetzt Die Temperatur schwankte zwischen -10^0 und $+5^0$. Die Reaktion ging so langsam vor sich, dafs sie erst nach Wochen an der Färbung der Lösung erkannt werden konnte. Trotzdem hatte sich das Blech mit einer dicken Schicht Kohle überzogen, so dafs man annehmen mufs, dafs ein etwaiges Zwischenprodukt so zersetzlich ist, dafs es schon bei so niederer Temperatur zerfällt.

Die Reaktion scheint übrigens vollkommen derjenigen zu entsprechen, die bei Einwirkung von Aluminium auf Siliciumchloroform stattfindet:

$$2SiHCl_3 + 2Al = 2AlCl_3 + 2Si + H_2.$$

Eisen.

Eisen wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam auf Chloroform ein. Als es mit demselben im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt wurde, konnte aus dem verdunsteten Chloroform aufser Schmieren eine geringe Menge von nadelförmigen Kristallen isoliert werden. Die Ausbeute war aber so schlecht, dafs eine Untersuchung nicht möglich war.

Auf Eisen, das im Schiffchen mäfsig erhitzt wird (auf 100 bis 150°), wirkt darüber geleiteter Chloroformdampf energisch ein. Unter Aufglühen geht eine Reaktion vor sich, deren Endprodukte Ferrochlorid, Kohle und Wasserstoff sind. Auch hier wurde kein Acetylen gebildet. Anlagerungsverbindungen von Dichlormethylen an Eisen konnten im Destillat nicht beobachtet werden.

Auf Nickel und Kupfer wirkte Chloroform beim Erwärmen im Einschmelzrohr nicht ein, solange die Temperatur 100 bis 150° nicht überstieg. Niemals waren Anlagerungsverbindungen von Dichlorkohlenstoff an die Metalle bzw. deren Chloride entstanden.

Aluminiumamalgam und Tetrachlorkohlenstoff.

Darstellung von Perchloräthan.

Die Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Chloroform findet, wie oben ausführlich beschrieben ist, unter Wasserstoffentwicklung statt. Es schien interessant, zu untersuchen, wie sich dieses Metall gegen ein wasserstoffreies Methanderivat verhält. In erster Linie mufste hier Tetrachlorkohlenstoff in Betracht kommen, nach ihm eventuell Hexachloräthan.

Frisch amalgamiertes Aluminiumblech überzieht sich in Tetrachlorkohlenstoff mit einer roten Schicht, an deren Bildung das Eintreten einer Reaktion zu erkennen ist. Allmählich tritt eine bedeutende Temperatursteigerung ein, die so grofs ist, dafs das Perchlormethan ins Sieden kommt. Dabei geht alles Metall in Lösung.

Die Flüssigkeit hat nun eine tiefbraunrote Farbe angenommen, ähnlich wie Chloroform durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid. — Nach Beendigung der Reaktion wurde rasch abfiltriert und der überschüssige Tetrachlorkohlenstoff durch Destillation entfernt. Mit den Dämpfen ging ein Körper über, der am kampferähnlichen Geruch leicht als Hexachloräthan zu erkennen war. Als der Destillationsrückstand mit Wasser zersetzt und ausgelaugt wurde, blieb ebenfalls diese Substanz zurück. Nach dem Umkristallisieren aus Äther-Alkohol zeigte sie unscharf den Schmelz- bzw. Sublimationspunkt 184°. Es war nicht genau zu erkennen, ob der Körper nicht vor der Sublimation schmilzt. Der Schmelzpunkt reinen Hexachloräthans liegt bei 186,5°, der Sublimationspunkt bei 184°. — Im wäfsrigen Filtrat vom Destillationsrückstand wurden Aluminium und Chlor nachgewiesen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wurde das Produkt gereinigt und durch eine Chlorbestimmung nach Liebig als Perchloräthan identifiziert.

Angew. Subst. 0,1557 g. AgCl 0,5674 g.

Gef. Cl 90,10 %. Ber. für Cl_6C_2 89,88 %.

Die Reaktion von Aluminiumamalgam mit Tetrachlorkohlenstoff konnte zu einem Darstellungsverfahren für Hexachloräthan ausgearbeitet werden. Dabei wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt und der unverändert gebliebene Tetrachlorkohlenstoff sowie das Hexachloräthan mit Wasserdampf übergetrieben, wodurch leicht eine Trennung der beiden Chlorverbindungen ausgeführt werden kann.

a) 190 g Tetrachlorkohlenstoff und 5,5 g Aluminiumamalgam [= $6CCl_4 + Al$] wurden am Rückflufskühler bis zum Ende der Reaktion erhitzt. Verbraucht wurden 50 g Perchlormethan, woraus 28 g Hexachloräthan statt 38 g erhalten werden konnten.

b) 200 g Tetrachlorkohlenstoff und 7 g Aluminium ergaben bei einem Verbrauch von 75 g Perchlormethan eine Ausbeute von 35 g Hexachloräthan.

c) 100 g Tetrachlorkohlenstoff wurden mit überschüssigem Metall (10—15 g) erwärmt. Zurückgewonnen wurden 30 g Perchlormethan; aus den verbrauchten 70 g konnten 43 g Hexachloräthan statt der theoretischen Ausbeute von 56 g gewonnen werden. — Bei mehreren Versuchen erwies sich das Arbeiten mit einem beträchtlichen Überschufs von Aluminiumamalgam als das vorteilhafteste.

100 g reiner trockner Tetrachlorkohlenstoff werden mit 10 bis 15 g frisch amalgamiertem Aluminium versetzt. Bei gelindem Erwärmen tritt rasch Reaktion ein, nach deren Beendigung noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt wird. Sollte eine rasche Einwirkung ausbleiben, so kann sie durch Zusatz einiger Kubikzentimeter Alkohol beschleunigt werden. — Ohne Filtrieren wird das gut gekühlte Reaktionsgemisch mit Eiswasser, am besten unter Zusatz von Eisstückchen, zersetzt. Die Einwirkung des Wassers ist sehr heftig, so dafs fortwährend gut gekühlt werden mufs, weil sonst die Ausbeute infolge der Flüchtigkeit des Hexachloräthans eine empfindliche Einbufse erleidet. Sobald die Zersetzung beendet ist, was man leicht an der völligen Entfärbung der ursprünglich roten Flüssigkeit erkennen kann, wird das breiige Gemenge von Aluminiumchloridlösung, Perchlormethan und Hexachloräthan zum Sieden erhitzt und dann Wasserdampf durchgeblasen. Als erstes Produkt geht mit den Dämpfen Tetrachlorkohlenstoff über, der stets etwas Hexachloräthan mitreifst. Sobald sich im Kühlrohr weifse Kristalle absetzen, wechselt man die Vorlage, da von nun an nur noch Perchloräthan übergeht. Dasselbe setzt sich in dicken Schichten im Kühler ab, so dafs es von Zeit zu Zeit nach Unterbrechung der Destillation mittels eines langen Glasstabes in die Vorlage gestofsen werden mufs, um eine Verstopfung des Kühlers zu verhindern. Nach beendeter Destillation kann man das in der Vorlage befindliche Hexachloräthan mit Äther aufnehmen und denselben verdunsten, oder man saugt die Kristallmasse ab und trennt vom anhaftenden Wasser durch Abpressen auf Ton. Das so erhaltene Präparat wird aus einem Gemisch von Äther und Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 42 g. Bei einmaliger Darstellung läfst sich die Ausbeute durch Abdestillieren des zuerst übergegangenen Perchlormethans um 3—4 g verbessern. Bei wiederholten Darstellungen empfiehlt es sich jedoch, den erhaltenen Tetrachlorkohlenstoff, dessen Menge zwischen 26 und 35 g schwankt, immer wieder zu verwenden.

Die Reaktion zwischen Aluminium und Perchlormethan läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{array}{l} Cl_3C\,Cl \\ Cl_3C\,Cl \end{array}\right\} + Al \qquad \left.\begin{array}{l} Cl_3C\,Cl \\ Cl_3C\,Cl \end{array}\right\} + Al = 2AlCl_3 + 3\left|\begin{array}{l} CCl_3 \\ CCl_3 \end{array}\right.$$

Zwischenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden, doch lassen verschiedene Umstände darauf schliefsen, dafs Hexachloräthan und Aluminiumchlorid sekundäre Zersetzungsprodukte sind. Der Versuch widerspricht entschieden einer Behauptung Nefs, dafs Perchlormethan als Additionsverbindung von Chlor an Dichlormethylen aufzufassen sei und demnach Neigung zeige, in seine Komponenten zu zerfallen.

Als ich das Aluminium durch Magnesium ersetzte, um zu untersuchen, ob auch dieses Metall zur Perchloräthandarstellung geeignet ist, fand ich, dafs es weder rein noch bei Gegenwart von etwas Jod auf Tetrachlorkohlenstoff einzuwirken vermag. Erst als das Metall amalgamiert wurde, konnte eine Reaktion beobachtet werden, die aber weder zu Perchloräthan, noch zu Tetrachlorätlıylen führte. Eine weitere Untersuchung fand nicht statt.

Bei der Darstellung von Hexachloräthan mit Aluminiumamalgam konnte stets ein braunes Pulver erhalten werden (ungefähr 2—3 g), das nach der qualitativen Untersuchung Quecksilber, Chlor und Kohlenstoff enthielt. Beim trocknen Erhitzen zerfiel es unter Aufglühen; an den Wänden des Reagensglases setzte sich Quecksilberchlorür ab. Offenbar lag ein Einwirkungsprodukt von Quecksilber auf Tetrachlorkohlenstoff vor. Zu einer quantitativen Untersuchung war die amorphe Substanz infolge starker Verunreinigungen nicht zu brauchen.

Metallchloride und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

In der Einleitung zu dieser Arbeit, sowie in deren erstem Teile habe ich ausgeführt, dafs sich ungesättigte Kohlenstoffverbindungen Metallsalzen gegenüber verschieden verhalten, und als Gründe für diese Erscheinung räumliche Verhältnisse einerseits, eine Herabsetzung der Ungesättigtheit andererseits angegeben. Was die räumlichen Hindernisse betrifft, die Anlagerungsverbindungen nicht zustande kommen lassen, so haben wir ein sehr charakteristisches Beispiel an den Verbindungen von Nickelcyanürammoniak mit Benzol und ähnlichen cyklischen Verbindungen.[1]) Für die Herabsetzung der Stärke von Nebenvalenzen, sei es durch eine Beschwerung des Moleküls, sei es durch Einführung positiver Gruppen, kennen wir eine Reihe von Beispielen aus der organischen Chemie, wie aus der der Metallsalzanlagerungsverbindungen. Bei cyklischen Kohlenwasserstoffen kommt noch in Betracht, dafs bei vielen ihrer Vertreter die Partialvalenzen im Molekül abgesättigt sind, ohne nach aufsen wirksam zu sein.

Es sollte untersucht werden, in welchem Mafse ungesättigte cyklische und beschwerte Kohlenwasserstoffe Metallsalze anlagern können. Es wurden drei verschiedene Typen von Metallsalzen gewählt, die im allgemeinen leicht Anlagerungsverbindungen zu geben imstande sind:

1) Hofmann und Arnoldi, Ber. 39, 339.

1. die Platincyanwasserstoffsäure und ihr Ammonsalz,
2. Kobaltochlorid,
3. Merkurichlorid.

Diesen Metallverbindungen standen drei Arten von Kohlenwasserstoffen gegenüber:

1. Benzol und seine Derivate;
2. ungesättigte cyklische Kohlenwasserstoffe: Cyklopentadiën und Dicyklopentadiën;
3. beschwerte Äthylene, wie Trimethyläthylen und Styrol.

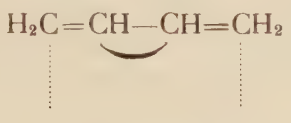
1. Platincyanwasserstoff und Ammoniumplatinocyanid wurden in wäfsriger und in alkoholischer Lösung tagelang mit Benzol, Toluol, Styrol, Amylen, Cyklopentadiën und Dicyklopentadiën stehen gelassen beziehungsweise geschüttelt, ohne dafs jemals eine merkliche Reaktion eintrat. Es schied sich zwar in ganz geringer Menge ein hellgelbes Pulver ab, doch konnte festgestellt werden, dafs auch eine reine wäfsrige Lösung von Platincyanwasserstoff den Niederschlag fallen liefs, wenn sie einige Zeit am Licht stand. Auch Äthylen wurde in eine wäfsrige Lösung der Säure eingeleitet, ohne dafs eine Abscheidung beobachtet werden konnte. Platincyanwasserstoff ist also ungeeignet mit Benzol- und Äthylenderivaten zu reagieren.

2. Gleichfalls negativ verliefen die Versuche mit Kobaltochlorid. Dasselbe wurde in absolut alkoholischer Lösung, sowie in Essigester, der frisch destilliert und getrocknet worden war, gelöst und mit Amylen und mit Cyklopentadiën versetzt. In keinem Falle konnte eine Reaktion beobachtet werden. Auch in amylalkoholischer Lösung war nur die Abscheidung ganz geringer Mengen eines amorphen Pulvers zu beobachten.

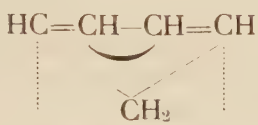
3. Quecksilberjodid in alkoholischer Lösung reagierte nicht mit Amylen, ebensowenig tat dies unter gleichen Bedingungen das Quecksilberchlorid. Die Erscheinung ist auffallend, wenn man berücksichtigt, wie ungemein leicht Äthylen selbst mit Quecksilbersalzen reagiert.[1]) Entweder ist die Doppelbindung des Trimethyläthylens derart durch die Belastung verändert, dafs das Salz von vorneherein gar nicht angezogen wird, oder es liegt

1) Hofmann und Sand, Ber. 33, 1340.

eine räumliche Hinderung vor. Um so auffallender ist demgegenüber die Reaktionsfähigkeit des Cyklopentadiëns. Schon Thiele erhielt beim Versetzen einer alkoholischen Sublimatlösung mit frischdestilliertem Cyklopentadiën einen weifsen undeutlich kristallinen Niederschlag, der in allen bekannten Lösungsmitteln vollständig unlöslich war.[1]) Er stellte die Analysenformel $C_5H_4(HgCl)_2$ fest, die ich bestätigen konnte. Der Körper kann als ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt angesehen werden. Auffällig ist die Anlagerung von Quecksilberchlorid unter nachheriger Abspaltung von Chlorwasserstoff deshalb, weil sonst nach den Untersuchungen Sands über diesen Gegenstand Butadiënbindungen nicht mehr mit Merkurisalzen reagieren können. Das Cyklopentadiën enthält aber eine solche Bindung:



Butadiën.



Cyklopentadiën.

Über die Eigenschaften der erhaltenen Substanz ist noch nachzutragen, dafs der ursprünglich weifse Körper sich auch bei Abschlufs von Licht und Luft rasch tiefviolett färbt. In diesem Zustande ist er stark lichtempfindlich, denn bei längerem Stehen auch im zerstreuten Licht geht die violette Farbe in Hellbraun über, während die beschatteten Stellen keine Veränderung zeigen. — Starke Säuren zersetzen den Körper unter heftiger Reaktion, Alkalien und Ammoniak wirken unter Abscheidung von Quecksilberoxydul, während Chlor in Lösung geht.

Vollständig anders als Cyklopentadiën verhält sich das Dicyklopentadiën Merkurichlorid gegenüber. Läfst man eine alkoholische Lösung von Sublimat mit einigen Kubikzentimetern des Kohlenwasserstoffs stehen, so erfolgt nur eine ganz geringe Abscheidung, die durch Verunreinigung im Dicyklopentadiën verursacht wird. Versetzt man aber das Filtrat mit Wasser, so scheidet sich in öligen Tröpfchen eine Substanz aus, die in wenig Stunden kristallinisch erstarrt und aus Alkohol plus Wasser umkristallisiert

---

1) Thiele, Ber. 34, 68.

werden kann. Die Analysenzahlen ergaben die empirische Formel $C_{12}H_{17}OHgCl$. Der Sauerstoffgehalt läfst die Vermutung aufkommen, dafs Alkohol am Aufbau des Moleküls beteiligt ist. Als Kristallalkohol kann er nicht enthalten sein, wie einmal die Vakuumbeständigkeit der Substanz und vor allem die Gewichtskonstanz bei mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade bewiesen. Der Nachweis des Alkohols gelang durch Erwärmen des Körpers mit konzentrierter Schwefelsäure, der eine ganz geringe Menge Benzoësäure zugegeben wurde. Bereits bei ganz gelinder Temperatursteigerung trat der Geruch von Benzoësäureäthylester auf. Zur weiteren Beweisführung wurde die Darstellung wiederholt, mit dem Unterschiede, dafs diesmal reiner Methylalkohol als Lösungsmittel diente. Das Verhalten der Lösung war gleich dem bereits beschriebenen. Die ausgeschiedene Substanz fiel nur sofort fest; nach der entsprechenden Reinigung wurde analysiert und als Formel $C_{11}H_{15}OHgCl$ gefunden. Auch der Schmelzpunkt der Methoxylverbindung war um 35° verschieden von dem der Ätholverbindung und zwar lag er höher. Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Benzoësäure gab den charakteristischen Geruch des Benzoësäuremethylesters. — Von der Äthoxylverbindung wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt. Es wurde als Molekulargewicht 407,4 gefunden, während die Formel $C_{12}H_{17}OHgCl$ 412,5 verlangt. Dieses Ergebnis ist zugleich ein einwandfreier Beweis dafür, dafs der Alkohol fest gebunden ist und nicht als Kristallalkohol enthalten ist.

Unter etwas veränderten Bedingungen wurde die entsprechende Amylverbindung dargestellt. Sie ist ein schweres, kaum rein zu erhaltendes Öl. Eine Analyse bestätigte mit genügender Annäherung die Formel $C_{15}H_{23}OHgCl$.

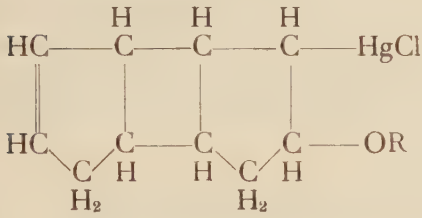
Zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen wurde durch Titrieren mit stark verdünnter Permanganatlösung festgestellt, dafs eine Doppelbindung erhalten bleibt, was sich mit anderen Beobachtungen über Derivate des Dicyklopentadiëns vollkommen deckt. — Beim Erwärmen mit Säuren, speziell Salzsäure, treten unter Bildung von Merkurisalz Dicyklopentadiën und Alkohol aus. Ersteres konnte als kristallinische Schwefligsäureverbindung identifiziert werden. Das Verhalten ist also übereinstimmend mit dem der von Hofmann und Sand beschriebenen Äthylenderivate. Bekanntlich zerfällt das Äthanolquecksilberchlorid $CH_2OH.CH_2HgCl$ unter dem Einflufs von Salzsäure in Äthylen und Merkurichlorid; genau so

verhalten sich die Ätherquecksilbersalze z. B. $ClHg.CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—HgCl$, das ebenfalls ins Merkurichlorid, Äthylen und Wasser zerfällt. In Analogie mit diesen Verbindungen mufs man in den Dicyklopentadiënderivaten die Gruppe:

$$HgCl.CH—CHOC_2H_5$$

suchen und wird finden, dafs nur eine der Äthylendoppelbindungen mit Merkurisalz und Alkohol reagiert hat, während die zweite unangegriffen blieb, was experimentell schon durch die Titration mit Kaliumpermanganat bewiesen worden war.

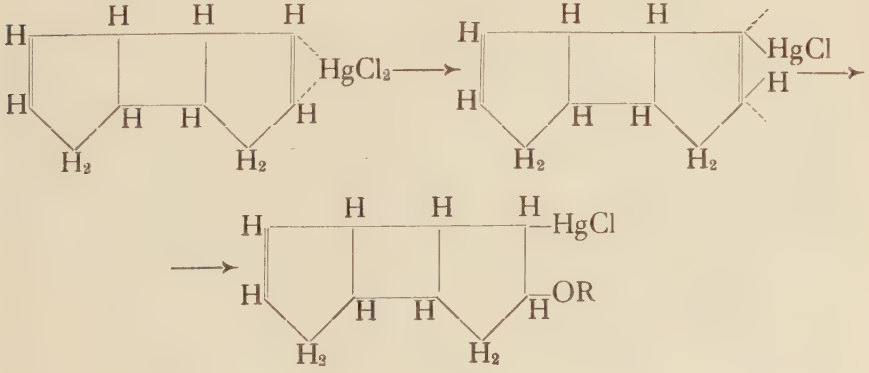
Die erhaltenen Körper sind also ätherartige Verbindungen von folgender Konstitution:



$(R = -CH_3, -C_2H_5, -C_5H_{11})$

Die unaufgeklärte Struktur des Dicyklopentadiëns wird hier in der bisher am meisten gebräuchlichen Form angenommen.

Über die Entstehung läfst sich aussagen, dafs wahrscheinlich die primär gebildete, unbeständige Nebenvalenzverbindung unter Aufrichtung einer Doppelbindung, Aufnahme von Alkohol und Abspaltung von Chlorwasserstoff in die beständige Hauptvalenzverbindung übergeht.



In ihrem Verhalten zeigen die Methoxylverbindung und der Körper aus Äthylalkohol keine wesentlichen Unterschiede. Der Schmelzpunkt des Methoxyldicyklopentadiënmerkurichlorids liegt bei 133°, der das Äthoxyldicyklopentadiënquecksilbersalzes bei 98°. Der Unterschied läfst sich leicht durch den vermehrten Einfluſs des gröfseren Alkoholradikals im Äthoxylkörper erklären. Der Schmelzpunkt des Amylderivates liegt dementsprechend so tief, daſs die Substanz bei ganz niederen Temperaturen, erst in einer Kältemischung, langsam erstarrt. Ihr Schmelzpunkt dürfte zwischen -15^0 und -10^0 liegen.

Das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure ist bereits beschrieben. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanzen unter Zersetzung. Die Lösungen der Methoxyl- und der Äthoxylverbindung sind schön rosa mit prächtiger grüner Fluoreszenz.

Alkalien lösen in der Hitze, auf Zusatz von verdünnter Säure fällt das Chlorid wieder aus. — Die Körper sind in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, vor allem in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther, Aceton, Benzol, Gasolin, Eisessig. Vollständig unlöslich sind sie in Wasser.

Zum Schlusse sei mitgeteilt, daſs Quecksilberchlorid mit Dicyklopentadiën nicht mehr reagierte, als der lösende Alkohol durch Äther ersetzt wurde. Es ergibt sich hieraus, daſs nur bei Gegenwart von Alkoholen und unter deren Mitwirkung Quecksilbersalze mit Dicyklopentadiën zu reagieren vermögen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Quecksilberchloridcyklopentadiëns.

Eine Lösung von 40 g Merkurichlorid in 100 ccm Alkohol wird mit 9 ccm frisch destilliertem Cyklopentadiën versetzt und eine Stunde stehen gelassen. Dann wird der inzwischen abgeschiedene weiſse pulverige Niederschlag abgesaugt und mit heiſsem Alkohol gewaschen. Das ursprünglich rein weiſse Präparat wurde im Exsikkator rasch violett. Diese Färbung trat auch bei Lichtabschluſs ein. Eine Analyse ergab die Formel $C_5H_4(HgCl)_2$.

Angew. Subst. 0,2075. Gef. CO_2 0,0838, H_2O 0,0219.
Angew. Subst. 0,2395. Gef. HgS 0,2048.
Angew. Subst. 0,2963. Gef. AgCl 0,1556.

Die Quecksilber- und die Chlorbestimmung wurden nach Carius gemacht.

Ber. für $(HgCl)_2C_5H_4$:

Ber. C = 11,22 %, H = 0,75 %, Hg = 74,77 %, Cl = 13,27 %
Gef. C = 11,02 %, H = 1,17 %, Hg = 73,72 %, Cl = 13,01 %

Der Körper ist in allen bekannten Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Beim trocknen Erhitzen zerfällt er fast explosionsartig; zurück bleibt Kohle, während sich an den Gefäfswänden ein weifses Sublimat niederschlägt, das mit Ammoniak schwarz wird, also wahrscheinlich aus Merkurochlorid besteht. Ammoniak sowie Laugen färben die Substanz schwarz. Konzentrierte Säuren zersetzen sie vollständig. — Auffallend ist, dafs die violette Farbe schon im zerstreuten Tageslicht in Hellbraun übergeht. Ein Teil des Pulvers wurde exponiert, ein anderer dicht daneben beschattet; die Grenze der Belichtung war nach einem Tage deutlich zu erkennen. Eine Veränderung in der Zusammensetzung wird aber nicht bewirkt.

2. Dicyklopentadiën, Merkurichlorid und Alkohole.

Methoxyldicyklopentadiënmerkurichlorid.

Zu seiner Darstellung werden 35 g Quecksilberchlorid in 200 ccm acetonfreiem Methylalkohol gelöst, und zur Lösung 5 ccm Dicyklopentadiën gegeben. Nach zweitägigem Stehen in einem verschlossenen Kolben wird vom ausgeschiedenen Niederschlag abfiltriert, und das Filtrat siedendheifs allmählich mit soviel Wasser versetzt, dafs eben eine bleibende Trübung entsteht. Beim Abkühlen scheidet sich eine weifse kristallinische Masse aus, die abgesaugt wird. Das Filtrat kann man zur Verbesserung der Ausbeute noch weiter eindampfen, wobei fortwährend etwas Methylalkohol zugegeben werden mufs. Zuletzt scheiden sich auf Zusatz von Wasser noch einige Gramm der Substanz aus. Die gesamte Menge wird aus einer Mischung von zwei Volumen Methylalkohol und einem Volum Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt bildet schwach gelbliche Nadeln, die spitz zulaufen. Ihr Schmelzpunkt ist 133°. Die Ausbeute beträgt 10—12 g. Die Kristalle sind leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton, Benzol, Gasolin und Eisessig. Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_{15}OHgCl$.

Angew. Subst. 0,1704 g; CO_2 0,2101 g, H_2O 0,0615 g.
Angew. Subst. 0,1867 g; CO_2 0,2299 g, H_2O 0,0664 g.
Angew. Subst. 0,2902 g; AgCl 0,1049 g.
Angew. Subst. 0,1535 g; HgS 0,0891 g.

Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Soda ausgeführt, bei der Quecksilberbestimmung wurde in Salzsäure gelöst und bei Gegenwart von Chlornatrium erwärmt, bis alles Dicyklopentadiën verschwunden war.

Berechnet für $C_{10}H_{12}OCH_3 . HgCl$:

Ber. C=33,12%, H=3,76%, Cl=8,91%, Hg=50,19%
Gef. C=33,63%, 33,58%, H=4,01%, 3,95%, Cl=8,94%, Hg=50,04%

Gegen Salzsäure verhält sich die Substanz wie die von Hofmann und Sand beschriebenen Äthylenderivate. Quecksilberchlorid tritt beim Erwärmen aus, mit den Dämpfen sind Methylalkohol und Dicyklopentadiën flüchtig. Letzteres wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Schütteln mit schwefliger Säure als kristallinische Schwefligsäureverbindung identifiziert. Zum Nachweis der Methoxylgruppe wurde eine Messerspitze der Substanz mit etwa 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und ein kleines Körnchen Benzoësäure zugegeben. Bei gelindem Erwärmen entwich Benzoësäuremethylester, der leicht an seinem ungemein charakteristischen Geruch erkannt werden konnte. Erwärmt man mit Schwefelsäure allein, so erhält man eine rosa gefärbte Lösung, die prächtig grün fluoresziert. — Cyankalium wirkt nur langsam auf die Verbindung ein. Bei mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbade kann man aber eine vollständige Abspaltung des Dicyklopentadiëns erreichen. Versetzt man die heifse alkoholische Lösung mit Alkali, so wird nichts gefällt. Aus der klaren Lösung kann man durch Zusatz von verdünnten Säuren das Chlorid unzersetzt wieder abscheiden.

Eine genauere Untersuchung erfuhr das zuerst dargestellte Äthoxyldicyklopentadiënmerkurichlorid, das zur Konstitutionsermittlung verwendet wurde. Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermafsen:

35 g Merkurichlorid werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit 5 ccm Dicyklopentadiën zwei Tage stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wird die Lösung heifs mit so viel Wasser versetzt, dafs eben die Abscheidung der Substanz beginnt. Dieselbe fällt hier infolge des niedrigeren Schmelzpunktes nur zum Teil in fester

kristallinischer Form. Die gröfsere Menge des Körpers scheidet sich als gelbliches schweres Öl ab und erstarrt erst nach mindestens eintägigem Stehen. Die so erhaltene kristalline Masse wird aus zwei Volumen Methylalkohol plus ein Volum Wasser umkristallisiert, wobei ebenfalls die Abscheidung häufig ölig erfolgt. Man kann diesen mifslichen Umstand zum Teil durch sehr rasches Abkühlen vermeiden. Die Ausbeute beträgt 12 g. Das Produkt stellt fast farblose geriefte Prismen dar, die spitz zulaufen und öfters zu Drusen verwachsen sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°. Die durch Analyse gefundene Formel ist $C_{10}H_{12}OC_2H_5HgCl$. Die Chlor- und Quecksilberbestimmungen wurden genau so ausgeführt, wie bei der Methoxylverbindung.

Angew. Subst. 0,1446 g; CO_2 0,1853 g, H_2O 0,0566 g.
Angew. Subst. 0,1721 g; CO_2 0,2224 g, H_2O 0,0675 g.
Angew. Subst. 0,1485 g; AgCl 0,0540 g.
Angew. Subst. 0,1248 g; HgS 0,0710 g.

Berechnet für $C_{10}H_{12}.OC_2H_5.HgCl$:

Ber. C=34,91%, H=4,12%, Cl=8,61%, Hg=48,49%
Gef. C=34,95%, 35,23%, H=4,35%, 4,36%, Cl=8,99%, Hg=49,04%

Die Substanz löst sich in den gleichen Lösungsmitteln, wie die Methoxylverbindung und ist, wie diese, in Wasser ganz unlöslich. Beide Körper zeigen überhaupt die gröfste Ähnlichkeit miteinander. Ihr Verhalten gegen Salzsäure, Schwefelsäure und Cyankalium ist nur dadurch verschieden, dafs hier Äthylalkohol statt dem dort abgespaltenen Methylalkohol frei wird. Mit Benzoësäure wurde unter gleichen Bedingungen wie oben der gleichfalls charakteristisch riechende Äthylester erhalten. Mit Schwefelwasserstoff reagiert die in Wasser aufgeschlämmte Substanz momentan unter Schwarzfärbung. Es entsteht neben Dicyklopentadiën und Merkurisulfid ein furchtbar riechendes Öl, das beim Ausäthern der wäfsrigen Flüssigkeit und des Schwefelquecksilbers neben Dicyklopentadiën erhalten werden kann.

Um festzustellen, ob der Alkohol kristallinisch gebunden oder ob er am Aufbau des Moleküls beteiligt ist, wurde die Substanz zwei Stunden im Wasserbade bis zum Schmelzpunkt erhitzt. Eine Gewichtsabnahme hatte nicht stattgefunden; auch im Vakuum blieb der Körper gewichtskonstant. Durch die Bestimmung des Molekulargewichtes gelang der einwandfreie Beweis, dafs der Alkohol

nicht als Kristallalkohol gebunden ist. Es wurde die Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung gewählt.

0,2193 g Substanz in 22,32 g Benzol.
Gefundene Depression 0,123 °.
Konstante für Benzol 5,1 (Kohlrausch).
Gefundenes Molekulargewicht 407,4.
Berechnet 412,5.

Es ergibt sich aus diesem Werte, dafs eine Spaltung des Moleküls in der Lösung nicht stattgefunden hat, dafs also der Alkohol nicht als Kristallalkohol enthalten ist.

Eine weitere Aufgabe war, festzustellen, wie viel Doppelbindungen angegriffen worden waren. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene, sehr fein verteilte Menge der Substanz in zwanzigprozentiger Sodalösung suspendiert und mit sehr verdünnter Permanganatlösung titriert, bis die Farbe bei heftigem Umschütteln fünf Minuten bestehen blieb. Der Titer der Permanganatlösung war auf gasanalytischem Wege festgestellt worden.

25 ccm Lösung entwickelten mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung 3,4 ccm Sauerstoff = 4,23 mg (t = 22,4 °, B red. = 715,5 mm). Bei Wiederholung wurde genau das gleiche Resultat erhalten. Hieraus berechnet sich der Titer zu 0,3336 g $KMnO_4$ in einem Liter.

0,0712 g Substanz erforderten 48 ccm Lösung.
0,0596 g Substanz erforderten 38 ccm Lösung.

Hieraus ergibt sich die Aufnahme von 1,76 beziehungsweise 1,66 Äquivalenten Sauerstoff, statt der theoretischen zwei Äquivalente für ein Molekül der Merkuriverbindung.

Es war, wie theoretische Erwägungen bereits wahrscheinlich gemacht hatten, in der Tat nur eine Doppelbindung des Dicyklopentadiëns durch das Quecksilberchlorid angegriffen worden, obwohl ein bedeutender Überschufs an Merkurisalz zugegen war:

$$5\,g\ C_{10}H_{12} : 35\,g\ HgCl_2 = 1C_{10}H_{12} : 9HgCl_2.$$

Um das Amoxyldicyklopentadiënmerkurichlorid zu erhalten, mufste ich das Darstellungsverfahren abändern, da der Amylalkohol das Quecksilberchlorid nicht in genügender Menge auf-

löst. Es wurden 150 ccm einer gesättigten wäfsrigen Sublimatlösung mit 5 ccm Dicyklopentadiën und 10 ccm Amylalkohol kräftig durchgeschüttelt. Die anfangs leichtere alkoholische Schicht sinkt bald unter und kann nach mehreren Stunden von der wäfsrigen Flüssigkeit getrennt werden. Zur Reinigung wurde sie in heifsem Methylalkohol gelöst und die Amylverbindung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gefällt. Sie schied sich als schweres Öl ab, das auch durch mehrfache Wiederholung des Reinigungsprozesses nicht in kristallinische Form gebracht werden konnte. In der Kältemischung erstarrte das Öl langsam zu einem Harz. Trotz dieser mifslichen Umstände wurde eine Analyse durchgeführt, welche die Formel $C_{10}H_{12}HgClOC_5H_{11}$ ergab. Das Abweichen einzelner Werte mufs auf die mangelhafte Reinigung zurückgeführt werden, denn es gelang nie, allen nicht gebundenen Amylalkohol aus der Substanz zu entfernen.

Angew. Subst. 0,1636 g; CO_2 0,2461 g, H_2O 0,0754 g.
Angew. Subst. 0,1395 g; AgCl 0,0453 g.
Angew. Subst. 0,2227 g; HgS 0,1091 g.

Ber. für $C_{10}H_{12}OC_5H_{11}HgCl$:

Ber. C = 39,60 %, H = 5,06 %, Cl = 7,81 %, Hg = 44,00 %
Gef. C = 40,95 %, H = 5,11 %, Cl = 8,03 %, Hg = 42,23 %

Beim Erhitzen zersetzte sich der Körper wie die entsprechenden Methyl- und Äthylverbindungen. Wie zu erwarten war, hatte die Amylgruppe den Schmelzpunkt bedeutend herabgesetzt. Er dürfte zwischen — 15° und — 10° liegen. Auch das Entstehen der Amylverbindung unter anderen Bedingungen als das der Methyl- und Äthylkörper beweist, dafs die Alkohole am Zustandekommen von Merkuriverbindungen mit Dicyklopentadiën direkt beteiligt sind.

Curriculum vitae.

Ich, Emil Wilhelm Christoph Seiler, protestantisch, bin am 22. September 1882 zu Nürnberg geboren als Sohn des Fabrikbesitzers Christoph Seiler und dessen Gattin Lilli Seiler. Nach dem Besuche der drei untersten Klassen des humanistischen alten Gymnasiums trat ich ins Realgymnasium Nürnberg über, das ich im Jahre 1900 absolvierte. Seit dem Herbste 1900 widmete ich mich an der Kgl. bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität in München dem Studium der Chemie.